

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远(32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍(110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚(175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林(181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽(323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响

赵磊^{1,3}, 王中慧¹, 陈德珍^{1*}, 马晓波¹, 栾健²

(1. 同济大学热能与环境工程研究所, 上海 200092; 2. 中国船舶重工集团第七一一研究所, 上海 201108; 3. 南洋理工大学废弃物资源化中心, 新加坡 639798)

摘要: 从垃圾中分选出的废塑料混有大量杂质, 杂质对现有废塑料裂解工艺有直接的影响. 针对这一问题, 对混有厨余、纸、织物和渣土等杂质的废塑料裂解产物和污染物排放进行了研究. 同时检测和分析了厨余、纸、织物和沙土等常见杂质所含 N、Cl、S 元素向裂解油、裂解气中的迁移规律. 研究表明, 厨余的混入将对裂解油的产物产生严重不利影响, 如热值降低至 27 MJ/kg, 油品的含水率高达 25% 以及多环芳烃含量大大提高, 因而应在分选过程中除去. 厨余、织物和纸张等杂质的混入导致裂解气体中污染物浓度的显著上升. 渣土的混入对气体产物有有利影响, 对油品无明显不利影响.

关键词: 废塑料; 裂解; 产物; 厨余; 渣土; 排放

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0329-08

Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions

ZHAO Lei^{1,3}, WANG Zhong-hui¹, CHEN De-zhen¹, MA Xiao-bo¹, LUAN Jian²

(1. Thermal & Environmental Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. No. 711 Institute, China Shipbuilding Industry Corporation, Shanghai 201108, China; 3. Residue and Resource Reclamation Centre, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore)

Abstract: The study is aimed to evaluate the impact of impurities like food waste, paper, textile and especially soil on the pyrolysis of waste plastics. For this purpose, emissions, gas and liquid products from pyrolysis of waste plastics and impurities were studied, as well as the transfer of element N, Cl, S from the substrates to the pyrolysis products. It was found that the presence of food waste would reduce the heat value of pyrolysis oil to 27 MJ/kg and increase the moisture in the liquid products, therefore the food residue should be removed from waste plastics; and the soil, enhance the waste plastics' pyrolysis by improving the quality of gas and oil products. The presence of food residue, textile and paper led to higher gas emissions.

Key words: waste plastics; pyrolysis; products; food waste; soil; emissions

目前塑料的使用量大, 使用周期短, 造成了世界范围内废塑料垃圾的产量巨大. 从生活垃圾中回收废塑料用于裂解制油是一种有效的废塑料处理工艺^[1]. 近年来关于废塑料裂解的研究集中于不同塑料裂解的特性以及相互的影响, Knümann 等^[2]的研究认为 PE/PS 之间不存在相互作用; 而 Faravelli 等^[3]研究了混合程度对 PE/PS 共热解的影响, 实验证明当混合程度低时, PE/PS 的热解行为互相独立; 相反, 当混合规模达到分子级别时, PE/PS 共热解时会发生部分相互反应. Zevenhoven 等^[4]发现 LDPE 的存在对 PVC 的第二段热解具有抑制作用. 以上研究均基于几乎不含杂质的塑料垃圾.

然而从垃圾中分选出的废塑料, 难以与厨余、纸、织物和渣土等垃圾成分完全分离. 这些成分对废塑料的裂解将产生的影响, 因而被视作杂质. 这些杂质对裂解产物的品质以及过程中污染物的排放的影响, 是工程化实施必须关注的. 相关的研究认为裂解的原料成分对裂解产品有着至关重要的影响^[6~8], 但以上研究均未讨论厨余和渣土对废塑料裂解的影

响, 杂质对裂解过程污染物排放的影响也少有提及.

本研究主要分析了各种杂质对废塑料裂解的产物、污染物排放的影响, 以期工程上废塑料的分离、备料工艺提供参考.

1 材料与方法

1.1 废塑料与杂质

按照随机取样的方法^[9], 采集上海市某焚烧厂的生活垃圾中作为原料, 分离其中的低密度聚乙烯 (LDPE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC) 以及垃圾中的织物 (以棉为主)、纸和厨余为实验样品. 塑料样品经破碎、清洗、干燥后, 再用于实验, 以便分析其它杂质的影响. 为了研究易于粘附于塑料上的细沙和黏土, 收集街道清扫灰土制成人工渣土, 以避免有机质的影响. 在实验前, 放入烘箱内

收稿日期: 2011-04-12; 修订日期: 2011-07-18

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2008BAC46B06)

作者简介: 赵磊 (1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废弃物资源化利用, E-mail: Zhaolei@ntu.edu.sg

* 通讯联系人, E-mail: chendezhen@tongji.edu.cn

80℃烘烤 3 h, 去除其水分. 其它杂质如纸的选取是垃圾中纸干燥后的混合样品, 使用前先破碎; 织物以棉为代表, 是因为一方面分析发现垃圾中棉类织物比例高; 另一方面棉织物为生物质, 其裂解与塑料有很大差异, 因而其影响需要额外重视. 在考察杂质对废塑料裂解的影响时, 根据调研实际垃圾中的成分组成(表 1), 采用了表 2 中废塑料与杂质配比. 根据废塑料和杂质的热解特性研究结果^[10], 选取 550℃为本实验的裂解终温.

表 1 废塑料及杂质的元素分析

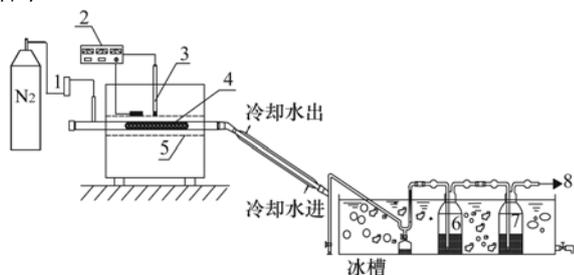
样品	灰分 (质量分数, 干基)/%	元素分析(质量分数, 干基) /%					热值(干基) /MJ·kg ⁻¹
		C	H	N	S	Cl	
LDPE	0.2	85.3	14.3	<0.1	0.1	<0.1	45.1
PP	>0.1	85.1	14.4	<0.1	<0.1	<0.1	44.1
PS	0.1	89.2	9.0	<0.1	<0.1	<0.1	41.9
PVC	0.4	40.8	5.2	<0.1	<0.1	48.7	22.6
织物	8.1	45.3	6.5	0.3	0.2	0.1	20.1
纸	10.4	48.4	6.3	0.2	0.1	0.1	21.2
厨余	25.2	35.6	5.2	2.6	0.5	0.3	15.6

表 2 实验中废塑料与杂质配比(干基)

序号	物料	裂解温度/℃
1	废塑料	550
2	废塑料: 厨余 = 20: 11	550
3	废塑料: 织物 = 4: 1	550
4	废塑料: 纸张 = 10: 7	550
5	废塑料: 渣土 = 1: 1	550

1.2 废塑料裂解热质平衡测试

为了分析杂质对废塑料裂解产物包括气体、油和污染物排放的影响, 采用的小型管式裂解实验台如图 1 所示. 其中后部的收集管和洗气瓶都置于冰槽中.



1. 流量计; 2. 加热和温控; 3. 热电偶; 4. 反应管; 5. 硅钼棒;
6. NaOH 洗瓶; 7. H₂SO₄ 洗瓶; 8. 去气体分析仪

图 1 废塑料裂解热质平衡测试装置

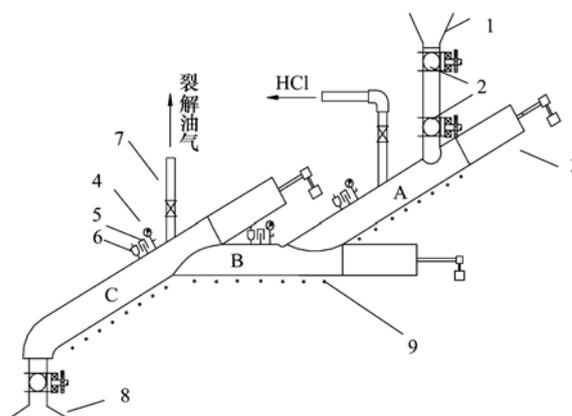
Fig. 1 Diagram of pyrolysis equipment for mass balance measurement

裂解所获得油类的质量 m_{oil} 由收集管路和收集瓶包括洗气瓶质量的增加来计算, 得到裂解物质量 m_m 、残渣质量 m_r 和油的质量以后, 裂解气体的质量 m_g 就可以计算:

$$m_g = m_m - m_r - m_{oil} \quad (1)$$

1.3 废塑料裂解产物及杂质影响实验

为了检验杂质对废塑料裂解过程和产物的影响, 同时收集到足够分析用量的产物并尽量接近实际情况, 采用三段管式裂解反应器, 如图 2 所示. 本实验台进料量大, 可以充分体现杂质和废塑料混合的影响. 该反应器采用分段裂解, 不仅可以去除 HCl 的影响, 而且各段的停留时间可以分别调节; 焦渣可以通过气动活塞的运动及时清除. 该装置的工作能力为 5 kg/h.



1. 料斗; 2. 双板阀; 3. 气动活塞; 4. 压力计;
5. 温度计; 6. 爆破片; 7. 主反应产物引出口;
8. 渣罐; 9. 电热器; A. B. C; 三段反应器

图 2 三段反应器结构原理示意

Fig. 2 Schematic diagram of three-section pyrolysis reactor

1.4 分析与测试方法

裂解油的成分分析: 采用日本岛津 (Shimadzu) 公司生产的 GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪. 混有杂质的废塑料裂解后产生的液态产物中含有一定水分, 水分会对分析设备产生不利的影响, 预处理时先对油样品进行超声波分散, 二氯甲烷溶解样品; 将样品充分溶解定容, 定容后样品的浓度约为 5%, 加入固体干燥剂无水硫酸镁进行干燥, 等到溶有裂解油样品的有机溶剂从浑浊变为澄清后, 再对干燥后的样品溶剂采用中性三氧化二铝过柱层析洗脱, 得到样品洗脱液, 将洗脱液通过带有滤芯的针筒注射进样, 由气相色谱质谱联用仪进行分析.

其它: 用 XRY-1A 数显氧弹热量计测量热值; Vario EL III Elementar 元素分析仪测量 C、N、H;

DIONEX 硫卤仪测量 S 和 Cl, 国产 GC-9160 型气相色谱仪分析可燃气体成分; VRAE PGM-7800/7840 手持式多气体检测仪测量裂解过程中 H_2S 和 NH_3 的析出情况。

2 结果与分析

2.1 杂质对废塑料裂解的气态产物影响

对气态产物、污染物的研究在图 1 所示实验台上进行, 温度达到 $200^\circ C$ 时开始收集气体, 到达反应温度 $550^\circ C$, 停留 5 min. 仅测量可燃气体时从 8 处的气体通向气相色谱仪; 当测量污染性气体和 CO_2 时, 直接在洗瓶 6 前面测量. 分别收集厨余、织物、纸张、废塑料裂解的液态产物和固态残渣的质量, 测量其裂解产物的分布, 如表 3 所示。

裂解气体中可燃气和 CO_2 的比例如图 3 所示. 气体成分中的 N_2 主要来自保护气. 在加入织物、纸张、渣土后 CO_2 含量相对仅有塑料时有所增加, 混入厨余成分后 CO_2 含量明显提高. 厨余中含氧官能团如羧基、羟基受热分解生成 CO_2 ^[11]. CO_2 含量的增加势必影响裂解气的总热值, 降低裂解气的品质。

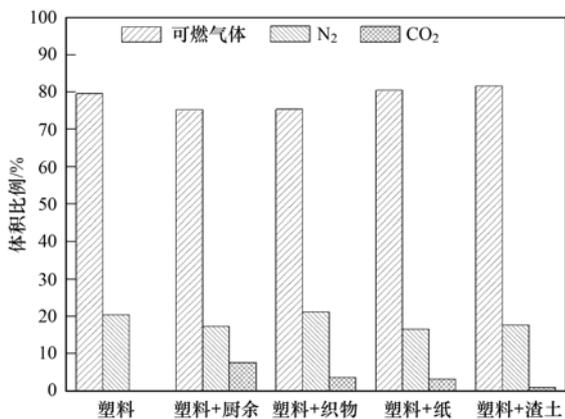


图 3 不同杂质存在时可燃气、 CO_2 占总气态产物的比例

Fig. 3 Voluminal ratio of fuel gas components and CO_2 in different pyrolysis gases from waste plastics & impurities pyrolysis process

表 3 厨余、织物、纸张和废塑料的裂解产物分布/%

Table 3 Products distribution of plastics and impurities' pyrolysis/%

样品	液态产物	气态产物	残渣(炭)
厨余	44.2	24.0	31.8
织物	55.5	21.5	23.0
纸张	68.7	15.2	16.2
废塑料	84.4	7.4	8.2

从图 3 中还可以看出, 混入渣土后, 废塑料裂解的气态产物中可燃气体的体积率也上升; 而纸张的混

入对裂解气中可燃物体积率并无明显影响。

杂质对裂解气中可燃气体成分的影响如图 4 所示. 塑料裂解时, 大分子烃类物质在高温下会断裂为小分子物质, 并释放 H_2 ^[12], 所以 H_2 是衡量裂解彻底与否的重要标志之一, 加入渣土后 H_2 含量大幅提高, 表明渣土有助于废塑料的裂解. 渣土的导热性优于塑料, 它的存在有利于裂解反应器向物料的热量传递; 此外渣土中含有大量硅铝氧化物和硅铝酸盐, 其表面的酸位和多孔结构, 对塑料裂解起到了一定的催化作用. 而混入厨余、织物、纸张这 3 种杂质后, H_2 含量略有降低。

由图 4 可知, 废塑料裂解时可燃气体中 CO 含量并不高, 但是在混入杂质尤其是织物、纸张后, 生成 CO 含量明显增多, 这部分 CO 主要来自织物(棉)和纸张中的纤维素裂解^[13,17], 加入织物、纸、厨余后气态产物中的 C_3 成分均有所减少. 渣土本身几乎不发生裂解, 但加入渣土后废塑料裂解气中 C_2 和 C_3 气体成分有明显的减少, 也说明渣土的存在对废塑料裂解有一定的促进作用。

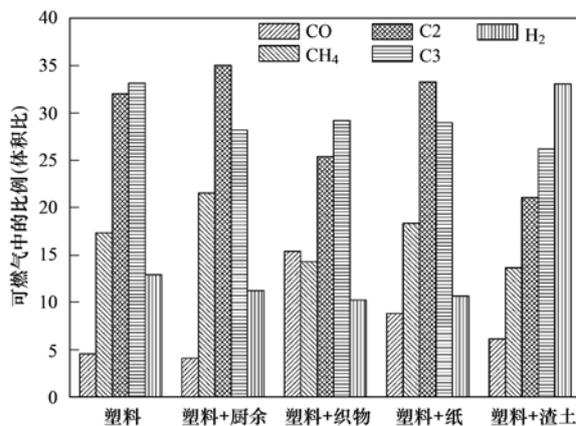


图 4 不同杂质对废塑料裂解气中可燃气体成分的影响

Fig. 4 Composition of combustible gas in different pyrolysis gases from waste plastics & impurities pyrolysis process

2.2 杂质对废塑料裂解污染物释放特性的影响

2.2.1 杂质在裂解过程 N、S、Cl 元素迁移规律

用于裂解的原料、液态产物和固态残渣进行 N、S、Cl 元素分析结果如表 4。

根据表 4 的数据可知: 对于杂质本身来说, 裂解产物中 N 更易于分布在液体产物中, 即织物、厨余、纸中的 N 将更多地转移到裂解的油品中; S 较易于转移到气体产物中, 而 Cl 元素除纸张裂解之外, 更容易转移到液态产物中. 纸中含有较多的钙元素^[14], 会对 Cl 有一定的固定作用。

由此可知, 厨余、纸张的混入, 会导致气体产物中 S 污染物(主要是 H_2S)明显提高; 而杂质的混入

表 4 各杂质的原料、液态产物和固态残渣的 N、S、Cl 元素含量(干基)

Table 3 N/S/Cl concentration (dry basis) of impurities, liquid products and solid residues

杂质	载体 ¹⁾	含量/%			分布比例/%		
		N	S	Cl	N	S	Cl
厨余	原料	2.64	0.45	0.30	100	100	100
	液态产物	3.74	0.14	0.37	62.62	13.75	54.51
	固体残渣	2.29	0.19	0.27	27.58	13.43	28.62
	气体产物	1.08	1.365	0.21	9.8	72.82	16.87
织物	原料	0.32	0.15	0.14	100	100	100
	液态产物	0.33	0.05	0.14	57.23	18.5	55.5
	固体残渣	0.51	0.29	0.18	36.66	44.47	29.57
	气体产物	0.091	0.258	0.097	6.11	37.03	14.93
纸张	原料	0.17	0.12	0.12	100	100	100
	液态产物	0.19	0.03	0.04	76.78	17.18	22.9
	固体残渣	0.17	0.22	0.43	16.2	29.7	58.05
	气体产物	0.078	0.42	0.15	7.02	53.13	19.05

1) 气体产物中的含量与分布均为计算值

均会造成裂解油的 N 和 Cl 污染,影响了裂解油的品质,进而影响裂解工艺的经济效益。

厨余中含有较高的 N、S 和 Cl,在裂解后不仅造成油品的 N、Cl 污染,而且造成气体产物的 S (H_2S) 污染,应该尽量分离。对织物来说,也会造成油品的 N、Cl 元素污染,因而也应该尽量分离。

2.2.2 杂质对废塑料裂解过程中污染物排放特性的影响

上面的研究表明:织物、厨余、纸中的 S、N、Cl 元素,会在裂解过程中产生对应的气态污染物。其中 Cl 在气相中的形式主要是 HCl,可以根据 Cl 的分布确定。这里主要研究 H_2S 和 NH_3 在裂解过程中的排放规律。分别考察废塑料和混有杂质的废塑料,配比如表 5 所示,将样品置入图 1 所示的管式炉裂解,加热升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,维护还原气氛的 N_2 流量为 $30\text{ L}/\text{min}$ 。采用 VRAE PGM-7800/7840 手持式多气体检测仪,在线监测了裂解过程中 H_2S 和 NH_3 的排放浓度。

表 5 混有杂质的废塑料裂解样品成分组成(干基)

Table 5 Composition of simulated waste plastic

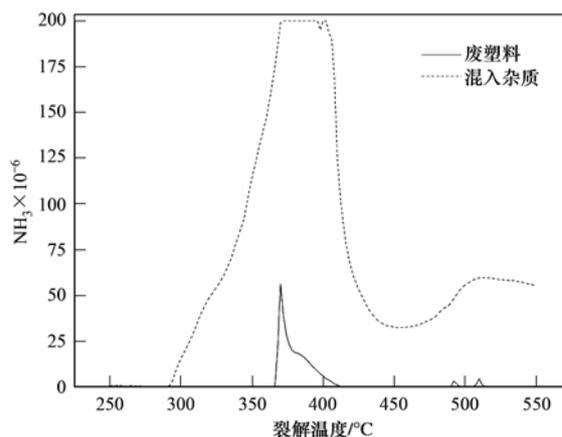
成分	质量分数/%
废塑料 ¹⁾	28.6
厨余	15.7
纸张	7.1
织物	20.0
渣土	28.6

1) 废塑料的组成:PS16%,PP18%,PE48%,PET11%,PVC7%

废塑料和混有杂质的废塑料分别裂解过程中的 H_2S 和 NH_3 的排放规律如图 5 和 6 所示。

从图 5 可知,混合废塑料裂解过程中 NH_3 排放

较少,仅在 $375\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个小的析出峰,最高值不超过 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。混入杂质后, NH_3 排放明显提高。 NH_3 在 $283\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始析出,析出速率逐渐加快, $380\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 的瞬间析出最大,超过 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 并持续 $1\sim 2\text{ min}$ 后,析出速率快速降低,在分析图 6 可知,混合废塑料裂解过程中 H_2S 的排放很少,不超过 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而混入杂质后大幅增加, H_2S 从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 开始缓慢析出,过了 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 后,析出速率迅速提高,在 $380\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 附近达到第一个峰值, H_2S 的瞬时排放量高达 $22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,裂解后析出速率迅速降低,而到 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现第二峰值。

图 5 废塑料与杂质裂解过程中 NH_3 的排放特性Fig. 5 Emission of NH_3 during waste plastics and impurities pyrolysis process

NH_3 排放量要远大于 H_2S , 主要是因为样品本身含 N 量远大于含 S 量。混入杂质的废塑料裂解在接近 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后形成了 N 和 S 的二次析出峰。这是

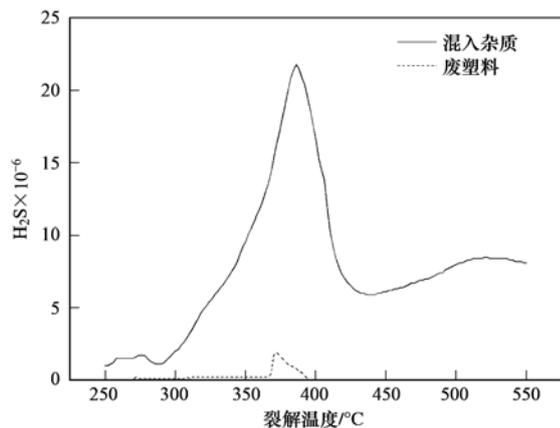
图6 废塑料和杂质裂解过程中H₂S的排放特性

Fig. 6 Emission of H₂S during waste plastics and impurities pyrolysis process

因为厨余中部分蛋白质、多肽类和氨基酸,加热到300℃以上开始分解生成胺类和硫化氢。

H₂S和NH₃析出的温度段与废塑料裂解的主温度段几乎重叠,无法通过类似PVC低温脱氯的工艺予以去除^[16],而通过以上分析可知,H₂S和NH₃主要来自厨余、织物等杂质的裂解,可以通过控制杂质的量来控制H₂S和NH₃的排放量,并且含有杂质的废塑料裂解气体在应通过预处理去除H₂S和NH₃。

2.3 杂质对废塑料裂解液相产物品质的影响

2.3.1 杂质对液相产物热值和含水率的影响

按照表2中的废塑料和杂质配比备样,在550℃、氮气通量为40 L/h的条件下在图2所示的实验台进行裂解实验,收集液态产物。按照《GBT 260-1977 石油产品水分测定法》对液态产物进行含水率测试,含水率的测试结果如图7所示。相应裂解油的干基低位发热量如图8所示。

混入厨余、织物、纸后,废塑料裂解油的含水率明显提高,高达25%以上,降低了裂解油的热值,这与文献中关于厨余裂解油的研究相吻合^[16]。纸和织物的也因其原料中较高的含氧量,在与废塑料共热解时提高了裂解油的含水率。

由图8可知,废塑料裂解油的热值为42.1 MJ/kg,在加入渣土后裂解油的热值升高至43.2 MJ/kg。而在加入织物、纸张后产生的裂解油热值降低至32~37 MJ/kg,这主要是织物、纸单独产生的裂解油的热值较低,仅为10~19 MJ/kg^[10, 15, 16]。在加入厨余后,裂解油热值最低,仅为27 MJ/kg,这是由于厨余裂解油中醛、酮等含氧量烃类成分较高。

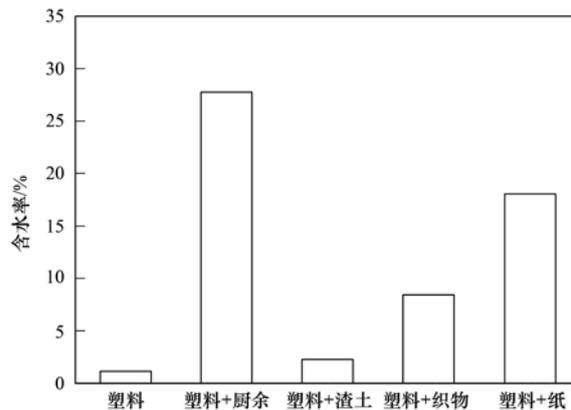


图7 杂质成分对裂解油含水率的影响

Fig. 7 Moisture contents in different oil products from waste plastics' pyrolysis process

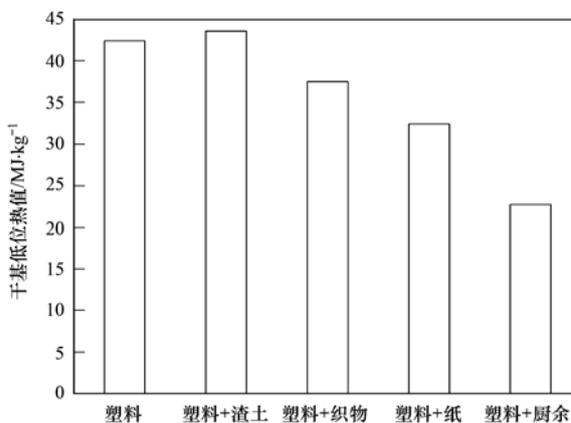


图8 杂质成分对裂解油热值的影响

Fig. 8 Influence of impurities on oil products from waste plastics' pyrolysis process

2.3.2 杂质对液相产物成分的影响

液态产物的成分对其今后的应用有着直接的影响,这里着重讨论液态产物做为燃料利用时的几个关键因素:轻质油馏分(C5~C22)中芳烃和烯烃含量、辛烷值以及多环芳烃的含量。而重质油(C22以上)的成分较难以彻底分析清楚,因而只考虑其比例。

检验杂质影响时,设计的工况如表6所示。

废塑料裂解油的成分已有不少相关的报道,但杂质混入后油的成分的改变研究和报道较少,将废塑料与杂质裂解油轻质油馏分的分析结果按照芳香烃、链链烃、环烷烃、烯烃等含量进行了分类,如表7所示。

从表7可见,废塑料裂解得到的轻质油馏分中芳香烃含量很高,这部分芳香烃主要来自PS裂解,

表 6 废塑料与杂质共裂解实验工况表

Table 6 Materials using in co-pyrolysis of waste plastics and impurities

工况	废塑料 ¹⁾	织物	纸	厨余	渣土
1	1 000 g				
2	1 000 g	250 g			
3	1 000 g		700 g		
4	1 000 g			550 g	
5	1 000 g				1 000 g

1) 废塑料 1 000 g 的组成: PS 160 g、PP 180 g、PE 480 g、PET 110 g、PVC 70 g

表 7 裂解液轻质油馏分(C5~C22)成分分析(质量分数)及其辛烷值

Table 7 Composition of light oil in the liquid product and its RON

工况	芳香烃/%	链烷烃/%	环烷烃/%	烯烃/%	其它/%	辛烷值(RON)
1	47.43	19.55	0.29	32.08	2.29	92.2
2	64.73	10.58	0.1	20.3	4.29	100.2
3	82.37	1.18	1.19	8.03	5.16	105.8
4	69.43	6.42	0.5	17.95	5.7	99.6
5	41.50	17.13	2.52	28.13	10.71	101.0

低裂解油中芳香烃的含量(工况 5)。由表 7 可知,杂质的加入会提高裂解油中总芳烃的含量,而使得裂解油超过国家规定的芳烃含量 <40% 的要求^[22]。

经过气相色谱-质谱联用仪分析测试可知,表 7 中所有工况下产生的轻质裂解油中均含有大量苯的同系物,按其含量排序为苯乙烯、甲苯、乙苯、甲基苯乙烯等。苯乙烯是良好的化工原料,研究还表明苯乙烯还可以用于生物降解材料 PHA 的生产^[20, 21]。分离应用这部分苯的同系物,可以达到更好的经济和环境效益,同时降低裂解轻质油中总芳烃的含量,以便符合国家车用汽油、柴油标准的要求。

各工况下裂解轻质油的辛烷值(RON)的计算结果如表 7 所示。废塑料裂解油的辛烷值达到了 92.2,在文献所给出的辛烷值范围 77~96 之内^[21~23]。如表 7 所示,杂质的加入均会提高废塑料裂解油轻质部分的辛烷值,特别是纸的加入会造成其辛烷值大幅提高,达到 105.8。而高芳烃含量是导致辛烷值普遍较高的主要原因。因而对作为燃料的用途来说,无需担心其抗爆性能,但是需要关注杂质和有害物质的超标问题。

表 7 中数据还表明,废塑料裂解油中烯烃的含量高达 32.08%,仅略低于国家标准规定的烯烃含量 <35%^[22]。烯烃是不饱和碳烃的混合物,受热后会形成胶质沉积在进气系统和燃油供给系统中,形成堵塞。织物、厨余等混入后,烯烃的含量大幅降低,更有利于满足车用汽油在这方面的要求,可见杂质

以苯乙烯等芳香烃为主^[6];另外,PVC、PET 的裂解也会产生一定量的芳香烃^[18]。

混入织物、纸、厨余后(工况 2~4),裂解油中芳香烃的含量有了显著的增加,特别是工况 3 与纸共裂解,研究表明纸的主要成分木质素的裂解将产生大量芳香族衍生物^[19]。此外,厨余和织物中纤维素等热解也产生大量芳香烃。

芳烃成分有利于提高油品的辛烷值,但是过高的芳烃含量会导致油燃烧后的残炭增加,进而影响喷嘴的雾化效果。渣土的加入可以在一定程度上降

的存在也并不都是负面作用。

气相色谱-质谱联用仪检测结果还表明,在加入厨余后,油品中出现了大量甲醛、苯甲醛、苯甲酸、苯乙酮、吡咯烷酮、吡喃等,这些物质的存在不仅会导致油品质量大大降低,同时由于这些物质往往具有较强的毒性和挥发性,还会对环境 and 人类健康带来一定危害。同时加入织物和厨余后,萘、蒽、菲等多环芳烃的含量大幅增加,对油品的应用有不利影响。因此应该尽量分离织物和厨余。

2.3.3 液态产物的轻质油部分多环芳烃分析

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是含有一个以上苯环的芳香化合物,通常由煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生,是重要的环境污染物。研究表明柴油中的 PAHs 的含量(主要针对 3 个苯环以上的)与汽车尾气中 PAH 污染有直接关系^[25]。国际国内对柴油总芳烃和多环芳烃的要求做了多种规定和要求,如欧盟柴油标准 EN:590:2004 中规定柴油中多环芳烃的含量不高于 11%(质量分数),在我国北京市地方标准 DB11/239-2007 中也有相同规定。

分析裂解油中柴油馏分(C10~C22)中 PAHs 的含量,特别是 3 个苯环以上的 PAHs。对质、色谱分析结果进行统计后得到表 8。

表 8 中结果显示,5 种工况下裂解产生的柴油馏分均不能满足国际第二类柴油的对总芳烃质量分数不高于 25%、PAHs 质量分数不高于 5% 的要求,

但是工况 1 和 5 产生的柴油馏分仍能满足欧盟柴油标准 EN:590:2004 和北京市地方标准 DB11/239-2007 规定的 PAHs 的限定值; 在这 2 个工况下, 最易产生汽车尾气中 PAH 污染的三环 PAHs 含量较少, 而厨余混入后三环 PAHs 大幅增加(工况 4), 降低了油品的环保品质. López 等^[6]在对以塑料为主和富含纸的塑料垃圾裂解特性研究中也得到了相似的趋势.

表 8 柴油类裂解产物(C10~C22)中芳烃及 PAHs 所占比例/%

Table 8 Concentration of aromatic hydrocarbon and PAHs present in the diesel compounds of liquid products/%

工况	芳烃	PAHs	三环 PAHs
1	20.7	9.6	<0.1
2	37.9	37.9	4.1
3	37.3	33.6	3.8
4	39.8	31.3	5.9
5	20.0	10.5	0.6

3 结论

(1) 混入杂质后, 废塑料裂解产物分布中, 气体产物的比例升高; 可燃气中 CO、CO₂ 成分增多, 尤其是混入厨余后 CO₂ 成分大幅提高, 混入织物后 CO 增加量最大; 混入沙土后, 废塑料裂解气中 H₂ 含量大幅提高, 而 C2 和 C3 气体成分有明显的减少. 总体上杂质的混入使气态产物轻质化.

(2) 在裂解过程, 厨余、纸中的 S 元素主要迁移至其气态产物中, 以 H₂S 为主要存在形式. 厨余在 3 种杂质中 S 元素的含量最高, 而且 70% 以上的 S 元素都会以气体形式排出, 造成一定的大气污染; 厨余、织物中 Cl 元素主要迁移至其液态产物, 而纸则主要迁移至其固态产物中. 厨余还含有较高的 N 含量, 且在裂解后绝大部分迁移到裂解油中.

(3) 废塑料自身 N、S 元素含量较低, 在裂解过程释放出的 H₂S、NH₃ 很少, 但是混入杂质后, H₂S、NH₃ 排放明显增加, 380~410℃ 时 NH₃ 的排放最大, 出现了第一个大峰值, 520℃ 时又形成第二个小峰值; H₂S 在 380~400℃ 附近达到第一个峰值, 到 510℃ 附近出现第二峰值, 但不如 NH₃ 明显. H₂S 和 NH₃ 的析出的温度段与废塑料裂解的主要温度段几乎重叠, 无法通过分段裂解予以去除, 但可以通过控制杂质的量来控制 H₂S 和 NH₃ 的排放量.

(4) 混入厨余、织物、纸后, 废塑料裂解油的含水率明显提高, 其中废塑料与厨余共热裂解油的含水率达 25% 以上. 除去含水率的影响, 加入厨余、织

物、纸后, 废塑料裂解油的热值明显降低, 特别是在混入厨余后, 裂解油热值仅为 27 MJ/kg 左右.

(5) 织物、纸、厨余等混入后, 烯烃的含量大幅降低, 有利于满足车用汽油在这方面的要求, 但是芳香烃的含量同时有了显著的增加, 特别是废塑料与纸共热解产生的芳香烃占到了裂解轻质油部分的 82% 以上, 这虽然使废塑料裂解轻质油的辛烷值提高, 但是有害的 PAHs 含量也同时提高, 以厨余混入最为严重. 当渣土混入时, 对裂解油尤其是轻质部分总体影响较小.

(6) 从裂解产物的品质来看, 沙土混入后在它自身不被携带的条件下, 对气体产物有利; 对油品无不利影响, 同时它有助于裂解传热, 促进废塑料裂解, 在实际工艺中无需将沙土彻底分离, 保留一定的比例有利于裂解反应.

(7) 为了保证废塑料裂解产生液态燃料的品质并减少大气污染物的排放, 需要通过分选等方式尽量避免废塑料中掺有厨余杂质, 或者选择含厨余垃圾较少的陈旧垃圾, 例如填埋龄在数年以上的陈化垃圾筛上物, 或者垃圾机械生物工艺的筛上物, 并宜尽量将织物、纸张除去.

参考文献:

- [1] 沈祥智, 严建华, 池涌, 等. 聚乙烯在连续给料外热式回转窑内的热解研究 [J]. 中国电机工程学报, 2006, **26**(16): 126-132.
- [2] Knümann R, Bockhorn H. Investigation of the kinetics of pyrolysis of PVC by TG-MS-analysis [J]. Combustion Science and Technology, 1994, **101**(1-6): 285-299.
- [3] Faravelli T, Bozzano G, Colombo M, et al. Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, **70**(2): 761-777.
- [4] Zevenhoven R, Axelsen E P, Hupa M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC [J]. Fuel, 2002, **81**(4): 507-510.
- [5] Phan A N, Ryu C, Sharifi V N, et al. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, **81**(1): 65-71.
- [6] López A, de Marco I, Caballero B M, et al. Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition [J]. Waste Management, 2010, **30**(4): 620-627.
- [7] Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, et al. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, **51**(1-2): 39-55.
- [8] 栾建. 废塑料裂解特性及油化过程中物料的适应性研究 [D]. 上海: 同济大学, 2010.

- [9] 李国鼎, 李国建. 环境工程手册: 固体废物污染防治卷 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 120-150.
- [10] Horne P A, Williams P T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass [J]. *Fuel*, 1996, **75** (9): 1051-1059.
- [11] 邓娜. 医疗废物热解特性及动力学模型研究 [D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [12] Al-Salem S M, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review [J]. *Waste Management*, 2009, **29** (10): 2625-2643.
- [13] 王树荣, 刘倩, 骆仲泱, 等. 基于热重红外联用分析的纤维素热裂解机理研究 [J]. *浙江大学学报 (工学版)*, 2006, **40** (7): 1154-1158.
- [14] 王建, 周作良, 雷建民. 纤维状硅灰石的制备及在造纸中的应用 [J]. *西南造纸*, 2006, **35** (4): 51-52.
- [15] Wu C H, Chang C Y, Tseng C H, *et al.* Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, **67** (1): 41-53.
- [16] 李权柄, 汪华林, 张振华, 等. 两段式热解厨余垃圾实验研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, **3** (1): 175-178.
- [17] Miranda R, Sosa-Blanco C, Bustos-Martinez D, *et al.* Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **80** (2): 489-495.
- [18] Williams P T, Williams E A. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis [J]. *Energy Fuels*, 1999, **13** (1): 188-196.
- [19] Martínez A T, Camarero S, Gutiérrez A, *et al.* Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, **58-59**: 401-411.
- [20] Ward P G, Goff M, Donner M, *et al.* A two step chemobiotechnological conversion of polystyrene to a biodegradable thermoplastic [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, **40** (7): 2433-2437.
- [21] Kenny S T, Runic J N, Kaminsky W, *et al.* Up-cycling of PET (polyethylene terephthalate) to the biodegradable plastic PHA (polyhydroxyalkanoate) [J]. *Environmental Science Technology*, 2008, **42** (20): 7696-7701.
- [22] Miskolczi N, Angyal A, Bartha L, *et al.* Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, **90** (7-8): 1032-1040.
- [23] 邓代举, 李圣峰, 李桂英, 等. 聚丙烯和毛竹共热解的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2006, **18** (10): 1245-1248.
- [24] Cuypers C, Grotenhuis T, Joziassse J, *et al.* Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments [J]. *Environmental Science Technology*, 2000, **34** (10): 2057-2063.
- [25] GWKB1-1999, 车用汽油有害物质控制标准 [S].
- [26] McGrath T, Sharma R, Hajaligol M. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials [J]. *Fuel*, 2001, **80** (12): 1787-1797.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊